

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—166214

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/22

識別記号 庁内整理番号  
7133—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月21日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 高屈折率且つ難燃性樹脂の製造方法

⑮ 特 願 昭55—69543  
⑯ 出 願 昭55(1980)5月27日  
⑰ 発 明 者 木田泰次  
徳山市御影町1番1号徳山曹達

株式会社内  
⑱ 発 明 者 四方和夫  
徳山市御影町1番1号徳山曹達  
株式会社内  
⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社  
徳山市御影町1番1号

明 細 書

1 発明の名称

高屈折率且つ難燃性樹脂の製造方法

2 特許請求の範囲

- 1) 核ハロゲン(但しフッ素を除く)置換芳香環を有するジメタクリレート又はジアクリレートと、芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合することを特徴とする高屈折率かつ難燃性樹脂の製造方法

3 発明の詳細な説明

本発明は、高屈折率かつ難燃性樹脂の製造方法を提供する。

従来、無機ガラスに代る合成樹脂については、種々と研究され提案されているが、欠点も多くまだ十分でない。例えば、メチルメタクリレートやジエチレングリコールビス(アクリルカーボネート)等の重合体は光学レンズとして使用されているが、その屈折率は約1.49

でまだ値が小さい。

また一方、高屈折率の重合体も提案されている。例えば、特開昭55—137477には、ビスフェノール-A-ジメタクリレートと高屈折率モノマーとの共重合により、高屈折率の共重合体を得ることが提案されている。他方、無機ガラスに代る合成樹脂の用途は、光学レンズのみならずプリズム、防塵ガラス、風防ガラス等の分野もあり、この場合に種々の物性と共に難燃性を有することが安全性の上から大きな物性的特徴となり要望される。

したがって、本発明者等は高屈折率と共に特に難燃性を併せ有する重合体につき、長年鋭意研究を重ねて来た結果、特定のジメタクリレート及びジアクリレートと芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体とを共重合することにより、所望の優れた性状を有する樹脂が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、核ハロゲン(但しフッ素

を除く)置換芳香環を有するジメタクリレート及びジアクリレートと、芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合することを特徴とする高屈折率かつ難燃性樹脂の製造方法である。

従来、樹脂に難燃性を付与する方法としては、樹脂に難燃剤を添加することが一般的に実施されているが、透明性を要求される光学ガラスの分野では、透明性が悪くなったり、物性が低下するために使用出来ない。

芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体の中には、難燃性を有する重合体もある。例えばクロルスチレンの重合体は自消性であるが、架橋構造をもたないために熔融した樹脂がタレると云う現象を示すし、架橋構造をもたないために高屈折率ではあるが、機械的な物性値、寸法安定性、切さく加工性などの点で不十分である。

一方、前記した特開昭55-13747に

切さく加工性に優れている上に、さらに核ハロゲン置換芳香環を有するジメタクリレート及びジアクリレートを共重合成分として用いるために難燃性の点でも優れている樹脂となる。

また、後述する如く、本発明の樹脂は透明性も損われず、種々の厚みに重合成形出来る。従って、本発明の樹脂は無機ガラスとほぼ同様な用途に使用出来、特に顕微鏡、カメラ、メガネ等のレンズ或いはプリズム、防塵ガラス、風防ガラス等のガラスに好適に使用される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる核ハロゲン置換芳香環を有するジメタクリレート又はジアクリレートのハロゲンは、フッ素を除く塩素、臭素、ヨウ素が特に限定されず用いるが、好ましくは臭素である。該芳香環に含まれるハロゲンの数は特に限定されるものではなく、1~4個のものが使用出来る。一般に好適に使用され

特開昭56-166214(2)

はクロルスチレンなどの高屈折率モノマーをビスフェノールAのジメタクリレートと共重合し、架橋構造を持たせた共重合体も提案されているが、このものは架橋剤ジメタクリレート自身が可燃性であるために、その共重合物も可燃性となり、高屈折率で機械的性質、寸法安定性、切さく加工性などで優れているが、難燃性の点でまだ不十分である。

本発明にあつては、光学ガラスの特性である高屈折率かつ難燃性の樹脂を目的とするために、特に核ハロゲン(但しフッ素を除く)置換芳香環を有するジメタクリレート及びジアクリレートを共重合の1成分に用いることが必要かつ極めて重要である。即ち、核ハロゲン(但しフッ素を除く)置換芳香環を有するジメタクリレート又はジアクリレートと、芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体とを共重合することにより得られる共重合体は、高屈折率であるばかりでなく、架橋構造を有するため機械的性質、寸法安定性、

る代表的なものを例示すれば、例えば1,4-ジメタクリロキシ-2,3,5,6-テトラブロムベンゼン、1,4-ジアクリロキシ-2,3,5,6-テトラブロムベンゼン、1,4-ジメタクリロキシエトキシ-2,3,5,6-テトラクロルベンゼン、1,4-ジアクリロキシエトキシ-2,3,5,6-テトラブロムベンゼン、ジメタクリロキシ-ジ(4-クロロフェニル)メタン、テトラブロムフタル酸-ジ(2-メタクリロキシエチル)、テトラブロムフタル酸-ジ(2-アクリロキシエチル)、2,2ビス(4-メタクリロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシ-3-ブロムフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン、

## 特開昭56-166214(3)

エトキシ-2,4,6,8-テトラブロムナフタレン、1,5-ジアクリロキシエトキシ-2,4,6,8-テトラブロムナフタレン等、及びこれらの混合物等である。

また、本発明で用いる芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体は特に限定されず、公知のものを使用出来るが、特に該重合体の屈折率が例えば1.55以上と高いものが好ましい。一般に好適に使用される代表的なものを例示すれば、例えばスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン等のスチレン誘導体、クロルスチレン、ブロムスチレン、ヨードスチレン、ジクロルスチレン、ジブロムスチレン、トリクロルスチレン、トリブロムスチレン等の核ハロゲン置換スチレン類、フェニルメタクリレート、フェニルアクリレート、クロルフェニルメタクリレート、ジクロルフェニルメタクリレート、ブロムフェニルメタクリレート、ジブロムフェニルメタクリレート、ジブロムフェニルアクリレート、

2,2ビス(4-メタクリロキシ-3-ヨードフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシ-3-ブロムフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3-クロルフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジクロルフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-クロルフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3-ブロムフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-ブロムフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン、1,5-ジメタクリロキシ-2,4,6,8-テトラクロルナフタレン、1,5-ジメタクリロキシ-2,4,6,8-テトラクロルナフタレン、1,5-ジメタクリロキシ

メトキシフェニルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ベンジルアクリレート、クロルベンジルメタクリレート、クロルベンジルアクリレート、ブロムベンジルメタクリレート、ブロムベンジルアクリレート、ジブロムベンジルメタクリレート、ジクロルベンジルメタクリレート、ジブロムベンジルアクリレート、トリブロムベンジルメタクリレート、ペンタブロムメタクリレート、トリブロムメタクリレート、ペンタクロルメタクリレート、トリクロルメタクリレート、ペンタブロムアクリレート、トリクロルアクリレート等のアクリレート、メタクリレート類、その他1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ナフチルメタクリレート、 $\beta$ -ナフチルメタクリレート、 $\alpha$ -ナフチルアクリレート、 $\beta$ -ナフチルアクリレート等のナフタレン誘導体等、およびこれらの混合物等である。これらのうち、本発明において特に好ましい樹脂を得る場合には、核ハロゲン置換された単

量体を用いることが望ましい。

したがって、本発明において特に良好な高屈折率と難燃性を有する樹脂を得るためには、核ブロム置換の芳香環を有するジメタクリレートまたはジアクリレートと核ハロゲン置換の芳香環を有するラジカル重合可能な単量体とを組合せて用いることが好ましい。また例えば、芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体にスチレン、ビニルナフタレン、フェニルメタクリレート等のハロゲンを有しない単量体を選ぶときは、核ハロゲン置換芳香環を有するジメタクリレート及びジアクリレートの量を多くするか、又は、核ハロゲン置換のハロゲンの数を多くする必要があり、クロルスチレン、ブロムスチレン等のハロゲンを含有する単量体を選ぶときは、核ハロゲン置換芳香環を有するジメタクリレート及びジアクリレートの量及び核ハロゲン置換のハロゲンの数が少くともよい。かかる前記核ハロゲン置換芳香環を有するジメタクリレート

及びジアクリレートの、芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体に対する使用量は一般に限定出来ないが、1~99重量%好ましくは5~95重量%の範囲で用いるのが最も一般的である。

従って、本発明に於ける前記両成分の組成比は、機械的性質、屈折率、難燃性等に要求される物性に依りて予め決定するのがよい。

本発明に於いて、高屈折率かつ難燃性樹脂の製法は、前記核ハロゲン(但しフッ素を除く)置換芳香環を有するジメタクリレート又はジアクリレートと、芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体とをラジカル重合開始剤の存在下で重合して得られる。

上記ラジカル重合開始剤は特に限定されず公知のものが使用出来るが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウノイルパーオキ

#### 特開昭56-166214(4)

サイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジセカンダリーブチルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート、ターシャリーブチルパーオキシビバレート等のアルキルパーエステル或いはアゾイソブチロニトリルなどのアゾ化合物である。該ラジカル重合開始剤の使用量は重合形式、重合条件、共重合成分のモノマーの種類等によつて異なり一般に限定出来ないが、一般には全モノマーに対して0.0001~10(重量)%の範囲で用いるのが最も好適である。

本発明における核ハロゲン(但しフッ素を除く)置換芳香環を有するジメタクリレート又はジアクリレートと芳香環を有するラジカル重合可能な1官能性単量体の共重合方法は

特に限定的ではなく、公知の重合方法を採用出来る。代表的な重合方法を例示すると注型重合方法である。例えばエラストマーガスケットまたはスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を含む前記共重合成分モノマーの混合物を注入し、空気炉中で硬化させた後、取出すとよい。予め重合開始剤の存在下に共重合成分モノマーの混合物を予備的に重合させて、該混合物の粘度をあげたのち注型重合することも出来る。重合条件のうち、特に粘度は得られる高屈折率かつ難燃性樹脂の性状に影響を与える。一般に比較的低温下でゆっくりと重合を開始し、重合終了時に高温下に硬化させる所謂2段重合を行うのが好適である。

例えば室温~70℃程度でゆっくりと重合させたのち、80~120℃程度で重合を終結させると好ましい。

特に得られる高屈折率かつ難燃性樹脂の厚みの厚いものを目的とする場合は、低温での

重合時間を長くしたり、前記の予備的な重合を行うのが好ましい。しかしながら、該重合時間が長すぎると、特に高温下での重合時間が長すぎると該樹脂が着色例えば黄色或いは黄褐色を帯びる場合があるので必要以上の重合時間を選定するのは好ましくない。一般に2~40時間で共重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。該重合時間は各種の条件によつて異なるので予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適である。

勿論、前記共重合に際し、離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、キイ光染料、各種安定剤等の添加剤の添加は必要に応じて選択して使用することが出来る。

本発明を更に具体的に説明するため、以下に実施例およびそれに対応する比較例を示した。これらの結果から、本発明の特に核ハロゲン置換の芳香環を有するジメタクリレートまたはジアクリレートをを用いることによる屈

特開昭56-166214(5)

折率と難燃性の向上される効果が容易に理解されよう。勿論、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、実施例、比較例において得られる高屈折率かつ難燃性樹脂は下記の試験法により諸物性を測定した。

## (1) 屈折率

アツペの屈折計を用いて20℃における屈折率を測定した。接触液にはモノブロムナフタリンを使用した。

## (2) 耐炎性試験

厚さ2mm、巾10mm、長さ130mmの試験片を水垂に固定し、その自由端にブンゼンバーナーの炎を20秒接触させ燃焼状態を観察し、燃焼状態に応じて下記の評価をした。

炎を取りさつたのち、瞬時に消える

もの ○

自由端より25mmの線まで間に

消えるもの △

25mmの線を超えて燃えるが100

mmの線までには消えるもの △

物性を測定して第1表に示した。

## 比較例1～5

実施例1において、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパンの代わりに、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパンを用いた以外は、実施例1～5と全く同様に実施した。結果を第1表に示した。

第1表より、本発明における樹脂は、比較例に比べて屈折率が高いばかりでなく、難燃性も優れていることが明白である。

100mmの線まで燃え続けるもの ×

## 実施例1～5

クロルスチレン(オルソ体65重量%、パラ体35重量%の混合物)に、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパンを第1表に示す組成で添加し、ラジカル重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートを0.05重量部添加しよく混合した。この混合液を直径73mmのガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中へ注入し、注型重合を行なった。重合は空気炉を用いて最初30℃で4時間重合し、徐々に温度を上げてゆき10時間で50℃にした。その後1時間で70℃に温度をあげて、更に70℃で1時間重合した。更にエチレン-酢酸ビニル共重合体のガasketをはずしたのち、100℃で30分後重合した。重合終了後、鋳型を空気炉からとり出し、放冷後重合体を鋳型のガラスからはがした。重合体の諸

第 1 表

名	単 量 体 組 成 ( )の値は重量%	屈折率 n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	難燃性
実施例1	Br <sub>4</sub> -BMEPP/CSt (10/90)	1.608	○
比較例1	BMEPP/CSt (10/90)	1.604	△
実施例2	Br <sub>4</sub> -BMEPP/CSt (30/70)	1.606	○
比較例2	BMEPP/CSt (30/70)	1.594	×
実施例3	Br <sub>4</sub> -BMEPP/CSt (50/50)	1.603	◎
比較例3	BMEPP/CSt (50/50)	1.584	×
実施例4	Br <sub>4</sub> -BMEPP/CSt (70/30)	1.600	◎
比較例4	BMEPP/CSt (70/30)	1.580	×
実施例5	Br <sub>4</sub> -BMEPP/CSt (80/20)	1.599	◎
比較例5	BMEPP/CSt (80/20)	1.570	×

特に2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパンの量を多くするに従って、2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパンのそれに比較して屈折率が高く維持できることが明白である。

## 実施例6~8

実施例2において2,2ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパンに代り第2表に示すジメタクリレートを用いた以外は実施例2と同様に実施した。結果を第2表に示した。

第2表

実施例	単量体組成 ( )の値は重量%	屈折率 $n_D^{20}$	難燃性
6	Br <sub>2</sub> -BMEPP/CSt (30/70)	1.599	◎
7	Cl <sub>4</sub> -BMEPP/CSt (30/70)	1.598	○
8	Cl <sub>2</sub> -BMEPP/CSt (30/70)	1.597	△

第2表より、本発明における樹脂は比較例2と比べて、屈折率、難燃性の点で優れていることが明白である。

## 実施例9~13

実施例1~5と同様な手段により、各種組成の注型重合体を製造し、その結果を第3表に実施例及び比較例として示した。第3表より

Br<sub>4</sub>-BMEPP: 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン  
CSt: クロルスチレン(0体65重量%, P体35重量%の混合物)  
Br<sub>4</sub>-BAEPP: 2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン  
St: スチレン  
BAEPP: 2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン  
Br<sub>2</sub>-BMEPP: 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3-ブロムフェニル)プロパン  
Cl<sub>4</sub>-BMEPP: 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン  
Cl<sub>2</sub>-BMEPP: 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3-クロルフェニル)プロパン

特開昭56-166214(6)

り明らかなように、本発明の樹脂は、比較例に比べ屈折率が高いのみならず、難燃性の優れた樹脂であることが明白である。

第3表

実施例	単量体組成 ( )の値は重量%	屈折率 $n_D^{20}$	難燃性
実施例9	Br <sub>4</sub> -BAEPP/St (50/50)	1.590	◎
比較例6	BAEPP/St (50/50)	1.564	×
実施例10	Br <sub>4</sub> -BPDMA/ph·MA (50/50)	1.589	◎
比較例7	BPDMA/ph·MA (50/50)	1.571	×
実施例11	Br <sub>2</sub> -BPDMA/Bz·MA (50/50)	1.587	◎
比較例8	BPDMA/Bz·MA (50/50)	1.570	×
実施例12	Cl <sub>4</sub> -BPDMA/DCSt (80/20)	1.617	△
比較例9	BPDMA/DCSt (80/20)	1.614	×
実施例13	Cl <sub>4</sub> -DMEBz/BrphMA (70/30)	1.598	○
比較例10	DMEBz/BrphMA (70/30)	1.593	×

上記した単量体組成における略号の意味を下記に示す。

BMEPP: 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン

ロパン  
Br<sub>4</sub>-BPDMA: 2,2-ビス(4-メタクリロキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン  
Cl<sub>4</sub>-BPDMA: 2,2-ビス(4-メタクリロキシ-3,5-ジクロルフェニル)プロパン  
BPDMA: 2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン  
PhMA: フェニルメタクリレート  
BzMA: ベンジルメタクリレート  
DCSt: 2,6-ジクロルスチレン  
BrPhMA: 4-ブロムフェニルメタクリレート  
DMEBz: 1,4-ジメタクリロキシエトキシベンゼン  
Cl<sub>4</sub>-DMEBz: 1,4-ジメタクリロキシエトキシテトラクロルベンゼン

特許出願人

徳山曹達株式会社